

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-339420

(43)公開日 平成 5 年(1993)12月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 5/523	K C B	7242-4 J		
5/00	K A J	7242-4 J		
C 0 8 L 101/00				

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 16 頁)

(21)出願番号 特願平4-153945

(22)出願日 平成 4 年(1992) 6 月15日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

(72)発明者 西原 一

神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 前田 勝昭

神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号

旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 優れた流動性を有する耐熱性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 高度な流動性と耐熱性を有する熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A)熱可塑性樹脂、(B)ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステル及び(C)該(B)のヒドロキシル基と水素結合可能な官能基を 1 分子中に少なくとも 1 個有する化合物を含有する優れた流動性を有する耐熱性樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)熱可塑性樹脂、(B)ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステル及び(C)カルボニル基、ヒドロキシル基、ヒドロパーオキシ基、ジオキシ基、エポキシ基、エーテル基、メルカプト基、アミノ基、イミノ基、アゾキシ基、チオ基、シラノール基から選ばれる官能基を1分子中に少なくとも1個有する化合物を含有する優れた流動性を有する耐熱性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は流動性に優れた樹脂組成物に関する。更に詳しくは、流動性と耐熱性を兼備した熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂は、ガラス等の無機物に比較して成形性に優れることに加え、耐衝撃性に優れていることから、自動車部品、家電部品、OA機器部品を始めとする多岐の分野で使用されるに至っている。近年、かかる分野で使用される熱可塑性樹脂に対して、大型薄肉成形品の製造や成形サイクルの短縮が求められ、流動性の改良の要求が高まっている。

【0003】熱可塑性樹脂の流動性を改良するために、種々の添加物を配合する技術が開示されている。古くから工業的に実施されているミネラルオイルの添加では、流動性は改良されるものの耐熱性が著しく低下してしまう。更に、多価アルコールと脂肪酸とのエステル(特開昭61-2231045号公報、特開昭61-275341号公報)、高級脂肪酸とその金属塩(特開昭62-132951号公報)、高級脂肪酸の金属塩と特定の亜リン酸エステル(特開昭62-190242号公報)、脂肪酸アミドや脂肪族アルコールとエチレンビスステアリルアミド(特開昭62-257951号公報)、ステアリルステアレート等の高級脂肪酸と高級アルコールとのエステル(特開平2-135219号公報)、イソシアヌル酸エステル化合物(特開平2-194047号公報)等を配合する技術が開示されている。これらの技術でも、流動性の改良が不充分だったり、耐熱性が著しく低下してしまったりして満足な樹脂組成物は得られていない。

【0004】また、特開平1-223158号公報には、ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルとフェノール樹脂との組み合わせが開示されている。しかしながら、(A)熱可塑性樹脂と、(C)特定の官能基を有する化合物との組み合わせにより耐熱性を保持しつつ、流動性を大幅に向上させることは開示されていないし、予想さえできなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち高度な流動性と耐熱性を有する熱可塑性樹脂組成物を提供するこ

とを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、熱可塑性樹脂の流動性の改良を鋭意検討した結果、従来の(A)熱可塑性樹脂に対して、(B)ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルと(C)特定の官能基を有する化合物とを組み合わせることにより、驚くべきことに耐熱性を保持しつつ、流動性を飛躍的に向上させることが可能になることを見出し、本発明に到達した。

10 【0007】即ち本発明は、(A)熱可塑性樹脂、

(B)ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステル及び(C)カルボニル基、ヒドロキシル基、ヒドロパーオキシ基、ジオキシ基、エポキシ基、エーテル基、メルカプト基、アミノ基、イミノ基、アゾキシ基、チオ基、シラノール基から選ばれる官能基を1分子中に少なくとも1個有する化合物を含有する優れた流動性を有する耐熱性樹脂組成物である。

20 【0008】以下、本発明を詳しく説明する。本発明の樹脂組成物は、(A)熱可塑性樹脂と(B)ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルと(C)該(B)のヒドロキシル基と水素結合可能な官能基を1分子中に少なくとも1個有する化合物(以後、化合物Cと称する)を含有し、そのいずれを欠いても発明の目的を達成することができない。

【0009】上記(A)成分は成形用樹脂組成物の主成分をなし、成形品の強度保持の役割を担い、(B)成分は(C)成分と共に(A)成分に対して耐熱性を保持しつつ、流動性を付与するための成分である。ここで、

30 (B)成分のヒドロキシル基と(C)成分の官能基との間の水素結合による相互作用が重要である。この相互作用により(A)成分と(B)成分と(C)成分が相溶化し、耐熱性と耐衝撃性を保持しつつ、流動性を大幅に向上させることを見出し、本発明を完成するに至った。

40 【0010】本発明の上記(A)成分の熱可塑性樹脂とは、ポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリフェニレンエーテル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系等の熱可塑性樹脂である。ここで、特に熱可塑性樹脂としてポリスチレン系熱可塑性樹脂が好ましく、更にはゴム変性スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテルとのポリマーブレンド体により好ましい。

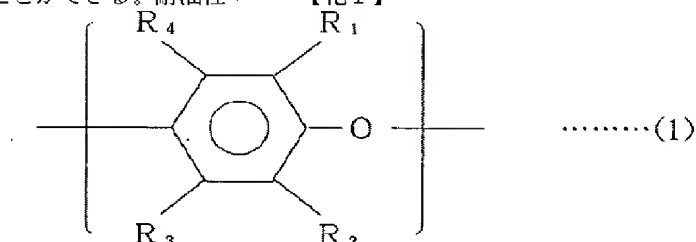
【0011】本発明の上記(A)成分のゴム変性スチレン系樹脂とは、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなるグラフト重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体及び必要に応じ、これと共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合、または乳化重合することにより得られる。

【0012】このような樹脂の例としては、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体）、AAS樹脂（アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体）、AES樹脂（アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体）等が挙げられる。ここで、前記ゴム状重合体は、ガラス転移温度（ T_g ）が -30°C 以下であることが必要であり、 -30°C を越えると耐衝撃性が低下する。

【0013】このようなゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ（スチレン-ブタジエン）、ポリ（アクリロニトリル-ブタジエン）等のジエン系ゴム及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体（EPDM）等を挙げることができ、特にジエン系ゴムが好ましい。

【0014】グラフト重合可能な単量体混合物中の必須成分の芳香族ビニル単量体とは、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、 p -クロロスチレン、 p -ブロモスチレン、2,4,5-トリブロモスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

【0015】また、ゴム変性スチレン系樹脂の成分として必要に応じ、芳香族ビニル単量体に共重合可能なビニル単量体成分を一種以上導入することができる。耐油性*



（但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、それぞれ水素、炭化水素、または置換炭化水素基からなる群から選択されるものであり、互いに同一でも異なってもよい。）

【0019】このPPEの具体的な例としては、ポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体等が好ましく、中でも、ポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル）が好ましい。かかるPPEの製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3,306,874号明細書記載の方法による第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば、2,6-キシレノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第3,306,875号明細書、米国特許第50

*を高める必要がある場合は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体を用いることができる。そして、ブレンド時の溶融粘度を低下させる必要がある場合は、炭素数が1~8のアルキル基からなるアクリル酸エステルを用いることができる。また更に、重合体組成物の耐熱性を更に高める必要がある場合は、 α -メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル体、無水マレイン酸、N-置換マレイミド等の単量体を共重合してもよい。単量体混合物中に占める上記芳香族ビニル単量体と共重合可能なビニル単量体の含量は0~40重量%である。

【0016】本発明のゴム変性スチレン系樹脂におけるゴム状重合体は、好ましくは5~80重量%、更に好ましくは10~50重量%、グラフト重合可能な単量体混合物は、好ましくは95~20重量%、更に好ましくは90~50重量%の範囲にある。この範囲外では、目的とする重合体組成物の耐衝撃性と剛性のバランスが取れなくなる。更には、スチレン系重合体のゴム粒子径は、0.1~5.0 μm が好ましく、特に0.2~3.0 μm が好適である。上記範囲外では、耐衝撃性が低下する傾向を生ずる。

【0017】本発明の（A）成分のポリフェニレンエーテル（以下PPEと略称する。）とは、下記（1）式で示される結合単位からなるホモ重合体及び/又は共重合体である。

【0018】

【化1】

40※3,257,357号明細書、米国特許第3,257,358号明細書及び特公昭52-17880号公報、特開昭50-51197号公報に記載された方法で容易に製造できる。本発明にて用いる上記PPEの還元粘度（0.5g/dl、クロロホルム溶液、 30°C 測定）は、0.20~0.7dl/gの範囲にあることが好ましく、0.30~0.60dl/gの範囲にあることがより好ましい。PPEの還元粘度に関する上記要件を満たすための手段としては、前記PPEの製造の際の触媒量の調整などを挙げることができる。

【0020】本発明の（B）ヒドロキシル基含有芳香族

5

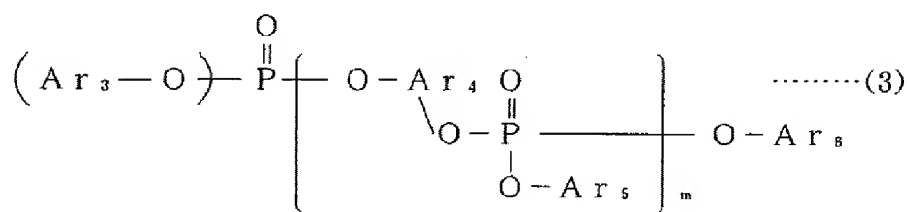
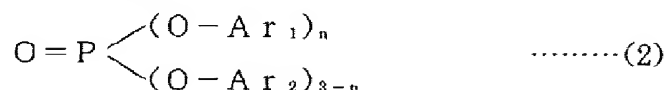
6

系リン酸エステルとは、トリクレジルホスフェートやトリフェニルホスフェートやそれらの縮合リン酸エステル等に1個または2個以上のフェノール性水酸基を含有したリン酸エステルであり、例えば下記の(2)式及び *

* (3) 式で表わされる化合物である。

【0021】

【化2】



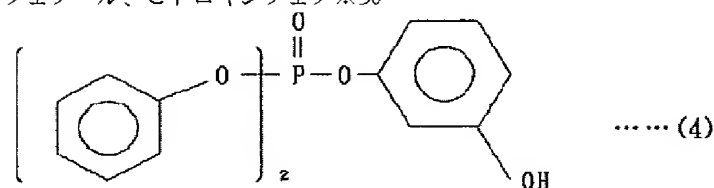
(但し、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 は、フェニル基、キシレニル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ブチルフェニル基から選ばれる芳香族基であり、リン酸エステル中に少なくとも1個のヒドロキシル基が上記芳香族基に置換されている。また、 n は0～3の整数を表わし m は1以上の整数を表わす。)

【0022】本発明の(B)ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルの中でも特に、下記(4)式で表わされるジフェニルレゾルシニルフォスフェートが好ましく、その製造方法は、例えば特開平1-223158号公報に開示されており、フェノール、ヒドロキシフェノール※30

※ール、塩化アルミニウム及びオキシ塩化リンの反応により得られる。

【0023】

【化3】



【0024】また、本発明の(C)成分の化合物Cとは、カルボニル基、ヒドロキシル基、ヒドロパーオキシ基、ジオキシ基、エポキシ基、エーテル基、メルカプト基、アミノ基、イミノ基、アゾキシ基、チオ基、シラノール基から選ばれる該(B)ヒドロキシル基と水素結合可能な官能基を1分子中に少なくとも1個有する化合物であり、有機化合物、無機化合物または高分子化合物から選ばれる。そして、化合物Cの具体例は、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリウレタン系、ポリイミド系、シリコーン系、ポリ(メタ)アクリレート系、ポリカーボネート系等の熱可塑性樹脂や、また高級脂肪酸アミド化合物等の有機化合物である。

【0025】本発明の(C)成分の化合物Cとして、衝撃強度、耐揮発性の観点から熱可塑性樹脂が好ましい。★50

★また、その数平均分子量(GPC法によるポリスチレン換算)が500～100000の範囲が好ましく、更には1000～10000の範囲にあることが衝撃強度と流動性と耐熱性のバランス上好ましい。本発明の耐熱性樹脂組成物は、必要に応じて(D)ヒドロキシル基を含有していない有機リン化合物を配合することができる。例えば、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ビホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル等を挙げることができる。より具体的には、トリフェニルフォスフェート、メチルネオペンチルフォスファイト、ペンタエリスリトールジエチルジフォスファイト、メチルネオペンチルフォスフォネート、フェニルネオペンチルフォスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジフォスフェート、ジシクロペンチ

ルハイボジフォスフェート、ジネオペンチルハイボフォスファイト、フェニルピロカテコールフォスファイト、エチルピロカテコールフォスフェート、ジピロカテコールハイボジフォスフェートなどを挙げることができる。

【0026】本発明の樹脂組成物を構成する(A)熱可塑性樹脂と(B)ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルと(C)化合物Cと(D)ヒドロキシル基を含有しない有機リン化合物の量比については、(A)が50～79重量%、(B)が49～1重量%、(C)が1～20重量%、(D)が0～30重量%の範囲にあることが好ましい。上記範囲外では流動性と耐熱性と耐衝撃性のバランスが取れなくなる傾向にある。

【0027】また、本発明の樹脂組成物に難燃性を付与することが必要な場合は、(E)赤リン(F)トリアジン骨格含有化合物を配合することができる。上記(E)赤リンとは、一般の赤リンの他に、その表面をあらかじめ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の皮膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物及び熱硬化性樹脂よりなる皮膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の皮膜の上に熱硬化性樹脂の皮膜で二重に被覆処理されたものなども好適に用いることができる。

【0028】上記(F)トリアジン骨格含有化合物は、(B)のリン酸エステルの難燃助剤として一層の難燃性を向上させるための成分である。その具体例としては、メラミン、サクシノグアナミン、アジポグアナミン、メチルグルタログアナミン、メラミンホスフェート、メラミンシアヌレート等を挙げることができる。本発明の樹脂組成物は、上記各成分を市販の単軸押出機あるいは、二軸押出機などで例えば溶融混練することなどにより得られるが、その際にBHT等の酸化防止剤、紫外線吸収剤、錫系熱安定剤、難燃剤、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛等の滑剤、充填剤、補強剤、染料、顔料等を必要に応じて添加することができる。

【0029】このようにして得られた本発明の組成物を例えば、射出成形または押出成形することにより、流動性と耐衝撃性と耐熱性の優れた成形品が得られる。

【0030】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明にはこれにより何ら制限を受けるもの*

ポリブタジエン	10.5	重量%
スチレン	74.2	〃
エチルベンゼン	15.0	〃
α-メチルスチレン2量体	0.27	〃
1,1-ビス(4-ブチルパーオキシ)		
-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン	0.03	〃

次いで、上記混合液を攪拌機付の直列4段式反応機に連※50※続的に送液して、第1段は攪拌数190rpm、126

*ではない。なお、実施例、比較例における測定は、以下の方法もしくは測定機器を用いて行った。

(1) ゴム重量平均粒子径；ゴム変性スチレン系樹脂の重量平均粒子径は、樹脂組成物の超薄切片法により撮影した透過型電子顕微鏡写真中のブタジエン系重合体粒子径を求め、次式により算出する。

【0031】

$$\text{重量平均粒子径} = \sum N_i \cdot D_i^4 / \sum N_i \cdot D_i^3$$

(ここに N_i は、粒子径が D_i であるブタジエン系重合体粒子の個数である。)

(2) 還元粘度 η_{sp}/c

ゴム変性スチレン系樹脂1gにメチルエチルケトン18mlとメタノール2mlの混合溶媒を加え、25℃で2時間振盪し、5℃、18000rpmで30分間遠心分離する。上澄み液を取り出しメタノールで樹脂分を析出させた後、乾燥した。

【0032】このようにして得られた樹脂0.1gをトルエンに溶解し、濃度0.5g/dlの溶液とし、この溶液10mlをキャノン-フェンスケ型粘度計に入れ、30℃でこの溶液流下秒数 t_1 を測定した。一方、別に同じ粘度計で純トルエンの流下秒数 t_0 を測定し、以下の数式により算出した。

$$\eta_{sp}/c = (t_1/t_0 - 1)/C \quad (C: \text{ポリマー濃度 g/dl})$$

(3) アイゾット衝撃強度；ASTM-D256に準拠した方法で23℃で測定した。(Vノッチ、1/8インチ試験片)

(4) ビカット軟化温度；ASTM-D1525に準拠した方法で測定し、耐熱性の尺度とした。

(5) メルトフローレイト(MFR)；流動性の指標でASTM-D-1238に準拠した方法で測定した。荷重5kg、溶融温度200℃、の条件で10分間あたりの押出量(g/10分)から求めた。

【0033】

【実施例1】

(イ) 熱可塑性樹脂の製造

① ゴム変性スチレン系樹脂(HIPS)の製造

ポリブタジエン〔(シス1,4結合/トランス1,4結合/ビニル1,2結合重量比=95/2/3)(日本ゼオン(株)製、商品名Nipol 1220SL)〕を、以下の混合液に溶解し、均一な溶液とした。

【0034】

℃、第2段は50rpm、133℃、第3段は20rpm、140℃、第4段は20rpm、155℃で重合を行なった。引き続きこの固形分73%の重合液を脱揮装置に導き、未反応単量体及び溶媒を除去し、ゴム変性スチレン樹脂を得た(HIPS-1と称する)。得られたゴム変性スチレン樹脂を分析した結果、ゴム含量は14重量%、ゴムの重量平均粒子径は2.4μm、還元粘度 η_{sp}/c は0.53dl/gであった。

② ポリフェニレンエーテル(PPE)の製造

酸素吹き込み口を反応機底部に有し、内部に冷却用コイル、攪拌羽根を有するステンレス製反応機の内部を窒素で充分置換したのち、臭化第2銅54.8g、ジ-n-ブチルアミン1110g、及びトルエン20リットル、n-ブタノール16リットル、メタノール4リットルの混合溶媒に2,6-キシレノール8.75kgを溶解して反応機に仕込んだ。攪拌しながら反応機内部に酸素を吹き込み続け、内温を30℃に制御しながら180分間重合を行なった。重合終了後、析出したポリマーを別したメタノール/塩酸混合液を添加し、ポリマー中の残存触媒を分解し、さらにメタノールを用いて充分洗浄した後乾燥し、粉末状のポリフェニレンエーテルを得た(PPEと称する)。還元粘度は0.55dl/gであった。

【0035】また、このPPEとポリスチレン(旭化成工業(株)製、商品名スタイロン685)を重量比で7*

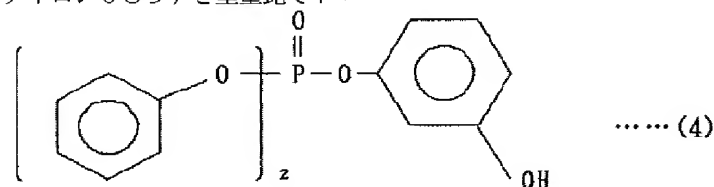
*0/30で混合し、2軸押出機で350℃で溶融押出を行なった。得られたペレットをPPE-MBと称す。

(ロ) ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルを含有した有機リン化合物の製造

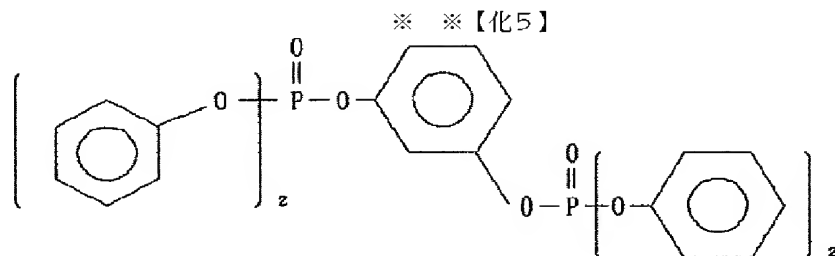
フェノール122.7重量部(モル比2.0)、塩化アルミニウム0.87重量部(モル比0.01)をフラスコに取り90℃でオキシ塩化リン100重量部(モル比1.0)を1時間かけて滴下した。生成した中間体にレゾルシン71.7重量部(モル比1.0)を加え更に反応させた。反応を完結させるために、徐々に昇温し最終的には180℃まで温度を上げてエステル化を完了させた。次いで反応生成物を冷却し、水洗して触媒及び塩素分を除去してリン酸エステル混合物(以下FRと称する)を得た。この混合物をGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により分析したところ、式(4)で表わされるジフェニルレゾルシニルホスフェート(以下TPP-OHと称する)とトリフェニルホスフェート(以下TPPと称する)と、式(5)で表わされる芳香族縮合リン酸エステル(以下TPPダイマーと称する)からなり、重量比がそれぞれ54.2/18.3/27.5であった。

【0036】

【化4】



【0037】



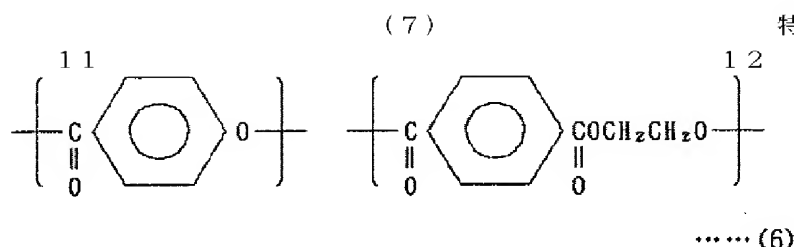
【0038】(ハ) 化合物C(PES)

化合物Cとして市販の液晶ポリエステル〔ユニチカ(株)製、商品名ロッドランLC-3000(以後、PESと称する)〕を用いた。上記PESは下記(6)式に示すポリエチレンテレフタレート・ユニットとパラヒ★

★ドロキシ安息香酸・ユニットをもつ共重合体であり、数平均分子量は37000であった(重合度120)。

【0039】

【化6】



【0040】(二) 組成物の調整及び評価

上記HIPS-1/PPE-MB/FR/PESを重量比で50/31/16/3の比率で機械的に混合し、東洋精機製作所製ラボプラストミルを用いて、溶融温度250℃回転数50rpmで5分間溶融した。このようにして得られた重合体組成物から加熱プレスにより1/8インチ厚の試験片を作製し、メルトフローレイト(MFR)、ピカット軟化温度、アイゾット衝撃強さの評価を行った。表1～4にその結果を示す。

【0041】

【比較例1】実施例1の(二)において調整した組成物の組成比(重量比); HIPS-1/PPE-MB/PES=50/31/3(樹脂成分; 84)を、HIPS-1/PPE-MB=53/31(樹脂成分; 84)に変更すること以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1～4にその結果を示す。

【0042】

【比較例2-A】実施例1において、FRを加えないで、組成物をHIPS-1/PPE-MB/PES=59/37/4(重量比)に変更すること以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1にその結果を示す。

【0043】

【比較例2-B】比較例2-AにおいてHIPS-1/PPE-MB/PES=59/37/4(重量比)になる樹脂成分100を、HIPS-1/PPE-MB=6*

* 3/37に変更すること以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1にその結果を示す。

【0044】

【比較例3-A】実施例1において、FRの代わりに市販のトリフェニルフォスフェート〔(大八化学工業所(株)製)(TPPと称する)〕を用いること以外は、実施例1と同一の実験を繰り返した。表2にその結果を示す。

【0045】

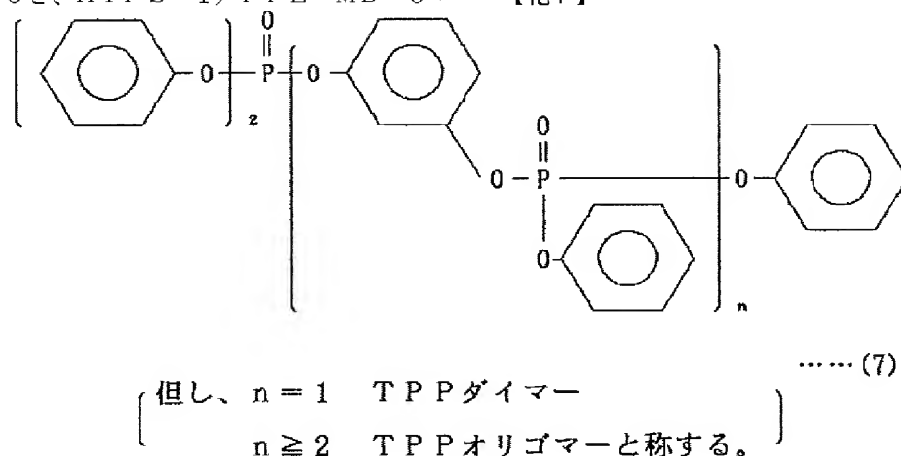
【比較例3-B】比較例1において、FRの代わりに市販のトリフェニルフォスフェート〔(大八化学工業所(株)製)(TPPと称する。)〕を用いること以外は、比較例1と同一の実験を繰り返した。表2にその結果を示す。

【0046】

【比較例4-A】実施例1において、FRの代わりに市販の芳香族縮合リン酸エステル(大八化学工業所(株)製、商品名CR733S)を用いること以外は、実施例1と同一の実験を繰り返した。表2にその結果を示す。また、上記芳香族縮合リン酸エステルは、GPC分析によると、下記(7)式で表わされるTPPダイマーとTPPオリコマーからなり、重量比でそれぞれ65/35であった。

【0047】

【化7】



【0048】

【比較例4-B】比較例1において、FRの代わりに市販の芳香族縮合リン酸エステル(大八化学工業所(株)製、商品名CR733S)を用いること以外は、比較例1と同一の実験を繰り返した。表2にその結果を示す。※50

※表1、表2の結果より(C)成分のPESと(B)成分のヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルとの2成分の相互作用によって初めて、耐熱性を保持しつつ、流動性が何上することが分かる。この理由は、(C)成分のエステル基と(B)成分のヒドロキシル基との間の水

13

素結合により、従来非相溶系であったスチレン系樹脂とポリエステル(PES)の相溶化が促進しているためであろうと推察される。

【0049】

【実施例2】

(イ) 化合物C(TPU)

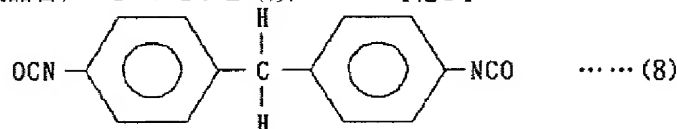
化合物Cとして市販の熱可塑性ポリウレタン〔住友バイエルウレタン(株)製、商品名デスモパン192(以

14

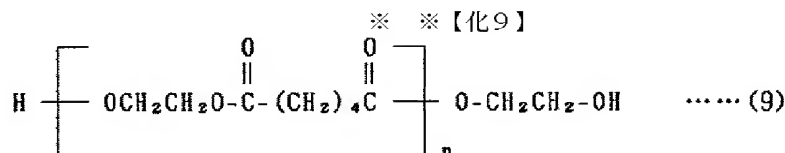
*後、TPUと称する)〕を用いた。また、上記TPUは、メタンジフェニルイソシアナート(下記式(8))と、アジピン酸ビスエチレングリコールエステル(下記式(9))と、1,4-ブタンジオール(下記式(10))との共重合体であり、ポリスチレン換算数平均分子量は100,000であった。

【0050】

【化8】

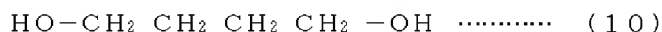


【0051】



【0052】

20



(ロ) 組成物の調整及び評価

実施例1において、PESの代わりにTPUを用いること以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表3にその結果を示す。

【0053】

【実施例3】

(イ) 化合物C(S-PMI)の製造

(C) 成分の化合物Cは、市販の無水マレイン酸-スチレン共重合体〔無水マレイン酸/スチレン=50/50(重量比)還元粘度 $\eta_{sp}/c=0.048\text{dl/g}$ 、藤井義通商(株)製、商品名SMA Resin 1000、製造元Atocchem社製(SMA50と称する)〕をアニリンでイミド化することにより合成した。

【0054】具体的には、上記SMA共重合体(SMA50)100重量部をアセトン300重量部に溶解し、アニリン50重量部を加えて、室温で攪拌下で1時間反応させた。得られた反応溶液を、真空乾燥機中で250℃、2時間、真空脱揮することによりイミド閉環反応を行なった。得られた化合物CをS-PMIと称する。

【0055】上記S-PMIのポリスチレン換算数平均分子量は1600であった。また、赤外吸収スペクトル法(IR法)により求めた無水マレイン酸(1778 cm^{-1})イミド基(1710 cm^{-1})フェニル基(1599 cm^{-1})の吸収強度比から共重合組成比は、スチレン/無水マレイン酸/N-フェニルマレイミド=50/10/40(重量比)であった。図1にSMA50とS-PMIの赤外吸収スペクトルを示した。

(ロ) 組成物の調整及び評価

実施例1において、PESの代わりにS-PMIを用い★50

★ること以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表3にその結果を示す。

【0056】

【実施例4】

(イ) 化合物C(シリコーン-OH)

化合物Cとして、市販のフェノール変性シリコーン〔信越化学工業(株)製商品名X-22-165B(以後、シリコーン-OHと称する)〕を用いた。また、上記シリコーン-OHは、40ユニットのジメチルシロキサン単位からなり、両末端はフェノールであり、数平均分子量は3000であった。

(ロ) 組成物の調整及び評価

実施例1において、PESの代わりにシリコーン-OHを用いること以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表3にその結果を示す。

【0057】

【実施例5】

(イ) 化合物C(PA)

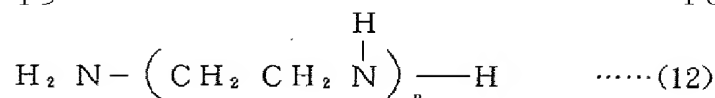
化合物Cとして、市販のポリアミド〔大日本インキ化学工業(株)製 商品名ラッカマイド5003(以後、PAと称する)〕を用いた。上記PAは1,36-ヘキサトリアコンタンジカルボン酸(下記式(11))とポリアルキレンポリアミン(下記式(12))との縮重合体であり、数平均分子量は10000であった。

【0058】



【0059】

【化10】



【0060】(ロ)組成物の調整及び評価

実施例1において、PESの代わりにPAを用いること以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表3にその結果を示す。

【0061】

【実施例6】

(イ)化合物C(PMMA)

化合物Cとして、市販のメタクリル樹脂〔旭化成工業(株)製、デルペット720V(以後、PMMAと称する)〕を用いた。上記PMMAはメタクリル酸メチル/アクリル酸メチル=95/5(重量比)の共重合体であり、ポリスチレン換算で数平均分子量は30,000であった。

(ロ)組成物の調整及び評価

実施例1において、PESの代わりにPMMAを用いること以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表3にその結果を示す。

【0062】

【実施例7】実施例1において、組成比をHIPS-1/PPE-MB/FR/PES=47/31/16/6(重量比)に変更すること以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表4にその結果を示す。

【0063】

【比較例5】実施例7において、FRの代わりにTPPを用いること以外、実施例7と同一の実験を繰り返した。表4にその結果を示す。表4と表4のデーターをグラフ化した図2によると、ヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステル(FR)の存在下に、化合物C(PES)の添加量を増すと、耐熱性、耐衝撃性を保持しつつ、流動性が大幅に向上するが、一方ヒドロキシル基を含有していない芳香族リン酸エステル(TPP)の存在下に、化合物C(PES)の添加量を増すと、耐衝撃性が大幅に低下するばかりで、流動性の向上効果がないことが分かる。

【0064】一般にスチレン系樹脂は、ポリエステル(PES)に対して相溶性はないが、ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルに対しては相溶性を有する。*

*一方、ポリエステルとヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステルとは水素結合により相溶化が可能である。従って、上記リン酸エステルが一種の相溶化剤として作用するために、ポリエステルとスチレン系樹脂の相溶性化を促進し、流動性の高い液晶ポリエステルの作用によって、衝撃強度を保持しつつ、スチレン系樹脂の流動性が向上すると推察される。

【0065】

【実施例8】実施例1において、熱可塑性樹脂としてゴム変性スチレン系樹脂〔ポリブタジエン/スチレン=12.3/87.7(重量比)粒子径1.25μm、還元粘度ηsp/c=0.79dl/g、旭化成工業(株)製、商品名スタイロンH8117(HIPS-2と称する)〕のみを用い、組成比をHIPS-2/PES/FR=86/5/9(重量比)に変更すること以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表5にその結果を示す。

【0066】

【比較例6】実施例8において、組成比をHIPS-2/PES=95/5(重量比)に変更すること以外、実施例8と同一の実験を繰り返した。表5にその結果を示す。

【0067】

【比較例7】実施例8において、組成比をHIPS-2/FR=91/9(重量比)に変更すること以外、実施例8と同一の実験を繰り返した。表5にその結果を示す。

【0068】

【比較例8】実施例8において、FRの代わりに流動パラフィン(ミネラルオイル)〔松村石油研究所(株)製、商品名スモイルPS-260(MOと称する)〕を用い、組成比をHIPS-2/MO=90/10(重量比)に変更すること以外、実施例8と同一の実験を繰り返した。表5にその結果を示す。

【0069】

【表1】

(C) 化合物 C と (B) ヒドロキシル基含有リン酸エステルの効果 (I)

例	樹脂組成物			有機リン化合物 (重量比)			MFR (g/10分)	ビカッ ト軟化 温度 (℃)	アイゾッ ト衝撃強 さ (kg-cm /cm)	
	樹脂成分		有機リン化合物							
	熱可塑性樹脂 (A)	(C) 化合物								
				(B) ヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステル (TPP-OH)*2						
					TPP*3	TPP*4 ダイマー				TPP*5 オリゴマー
実施例 1	50	31	³ (PES)*6	8.7	2.9	4.4	0	16	106.2	13.7
比較例 1	53	31	0	8.7	2.9	4.4	0	16	104.3	13.8
比較例 2-A	59	37	⁴ (PES)*6	0	0	0	0	0	131.6	16.0
比較例 2-B	63	37	0	0	0	0	0	0	131.1	17.2

*1 PPE-MB: ポリフェニレンエーテル (PPE) / ポリスチレン = 70 / 30 (重量比)

*2 TPP-OH: ジフェニルレゾルシンルホスフェート

*3 TPP: トリフェニルホスフェート

*4 TPPダイマー: n = 1

*5 TPPオリゴマー: n ≥ 2

*6 PES: 液晶ポリエステル

(C) 化合物Cと(B)ヒドロキシシル基含有リン酸エステルの効果 (II)

例	樹 脂 成 分			有 機 リ ン 化 合 物			MFR (g/10 分)	ヒカッ ト軟化 温度 (℃)	アイゾッ ト衝撃強 さ(kg-cm /cm)	
	樹 脂		総 化 合 物 C	(B) ヒドロキシ シル基含有芳 香族リン酸エ ステル (TPP-OH)*2	(D) ヒドロキシシル基非含有 有機リン化合物					
	熱可塑性樹脂 (A)				TPP*3 ダイマー	TPP*4 オリゴマー				
	ゴム変性スチ レン系樹脂 (HIPS-1)	ポリフェニレ ンエーテル (PPE-PB)*1								
実施例 1	50	31	3 (PES)*6	8.7	2.9	4.4	0	16	106.2	13.7
比較例 1	53	31	0	8.7	2.9	4.4	0	16	104.3	13.8
比較例 3-A	50	31	3 (PES)*6	0	16	0	0	16	85.4	10.3
比較例 3-B	53	31	0	0	16	0	0	16	85.8	13.0
比較例 4-A	50	31	3 (PES)*6	0	0	10.4	5.6	16	99.8	9.0
比較例 4-B	53	31	0	0	0	10.4	5.6	16	96.2	8.6

*1 PPE-MB:ポリフェニレンエーテル (PPE)/ポリスチレン=70/30 (重量比)

*2 TPP-OH:ジフェニルジフェニルホスフェート

*3 TPP:トリフェニルホスフェート

*4 TPPダイマー: n=1

*5 TPPオリゴマー: n≥2

*6 PES: 液晶ポリエステル

各種化合物Cの効果

例	樹 脂 組 成 分			有 機 リ ン 化 合 物			MFR (g/10 分)	ビカッ ト軟化 温度 (°C)	アイゾッ ト衝撃強 さ(kg-cm /cm)	
	熱 可 塑 性 樹 脂 (A)		(C) 化合物C	(B)ヒドロキシ基 含有芳香族の 酸エスター*2 (TPP-OH)	(D)ヒドロキシ基非含有有機リン化合物 総 量					
	ポリアクリレート系 樹脂(IPS-1)	ポリエニオン*1 (PPE-MB)			TPP*3	TPP*4 ダイマー				TPP*5 オリゴマー
比較例1	53	31	0				2.9	104.3	13.8	
実施例1			3 (PES)*6				6.8	106.2	13.7	
実施例2			3 (TPU)*7				8.0	106.7	11.3	
実施例3	50	31	3 (S-PH1)*8	8.7	2.9	4.4	0	6.1	106.7	9.4
実施例4			3 (シリコン -OH)*9					3.7	104.2	19.5
実施例5			3 (PA)*10				3.4	106.6	10.5	
実施例6			3 (PMA)*11				3.9	107.4	7.3	

*1 PPE-MB:ポリアクリレート系(PPE)/シリコン=70/30(重量比)

*2 TPP-OH:ジフェニルメチルメチルホスフェート

*3 TPP:トリフェニルホスフェート

*4 TPPダイマー: n=1

*5 TPPオリゴマー: n=2

*6 PES: 液晶ポリエステル

*7 TPU:熱可塑性ポリウレタン

*8 S-PMI:シリコン/無水イソ酸/N-フェニルイミド共重合体(50/10/40(重量比))

*9 シリコン-OH:フェノール変性シリコン

*10 PA:ポリアミド

*11 PMA:メタクリル樹脂

(C) 化合物Cの添加量と (B)ヒドロキシシル基含有リン酸エステルの効果

例	樹 脂 成 分			有 機 リ ン 化 合 物			MFR (g/10 分)	ヒカッ ト軟化 温度 (℃)	アイゾッ ト衝撃強 さ(kg-cm /cm)	
	樹 脂		(A)	(B) ヒドロキシ シル基含有芳 香族リン酸エ ステル (TPP-OH)*2	(D) ヒドロキシシル基非含有 有機リン化合物					総 量
	熱可塑性樹脂 (HIPS-I)	ポリフエニレ ンエーテル (PPE-MB)*1			TPP*3 ダイマー	TPP*4 ダイマー	TPP*5 オリゴマー			
比較例 1	53	31	0	84	8.7	2.9	4.4	0	16	
実施例 1	50	31	3 (PES)*6	84	8.7	2.9	4.4	0	16	
実施例 7	47	31	6 (PES)*6	84	8.7	2.9	4.4	0	16	
比較例 3-B	53	31	0	84	8.7	2.9	4.4	0	16	
比較例 3-A	50	31	3 (PES)*6	84	8.7	2.9	4.4	0	16	
比較例 5	47	31	6 (PES)*6	84	8.7	2.9	4.4	0	16	

*1 PPE-MB:ポリフエニレンエーテル (PPE)/ポリスチレン=70/30 (重量比)

*2 TPP-OH:ジフエニルベンゾルニルホスフェート

*3 TPP:トリフエニルホスフェート

*4 TPPダイマー: n = 1

*5 TPPオリゴマー: n ≥ 2

*6 PES: 液晶ポリエステル

例	樹 脂 組 成 分			有 機 リ ン 化 合 物				MFR (g/10分)	ヒカット 軟化温度 (℃)	アイゾット 衝撃強 さ(kg-cm /cm)	
	樹 脂 成 分		総 量	(B) ヒドロキシ ル基含有芳 香族リン酸エ ステル (TPP-0H)*2	(D) ヒドロキシ ル基含有有 機リン化合物						
	熱可塑性樹脂(A) ゴム変性スチレ ン系樹脂 (HIPS-2)	(C) 化合物C (PES)*1			総 量	TPP*3	TPP*4 ダイマー				TPP*5 オリゴマー
実施例 8	86	5	91	4.9	1.6	2.5	0	9	85.5	12.7	
比較例 6	95	5	100	0	0	0	0	0	105.1	6.9	
比較例 7	91	0	91	4.9	1.6	2.5	0	9	84.3	12.9	
比較例 8	90	0	90	10 (MO)*6				10	84.2	15.8	

*1 PES: 液晶ポリエスデル

*2 TPP-OH: ジフェニルレゾルシニルホスフェート

*3 TPP: トリフェニルホスフェート

*4 TPPダイマー: $n=1$ *5 TPPオリゴマー: $n \geq 2$

*6 MO: ミネラルオイル (流動パラフィン)

【0074】

【発明の効果】本発明の組成物は、優れた流動性と耐熱性を兼備した熱可塑性樹脂組成物である。この組成物は、家電部品、OA機器部品等に好適であり、特に優れた流動性により、大型薄肉成形品を無理なく成形できるだけでなく、成形温度を低目に設定できることにより成形サイクルの短縮が期待でき、これら産業界に果たす役*

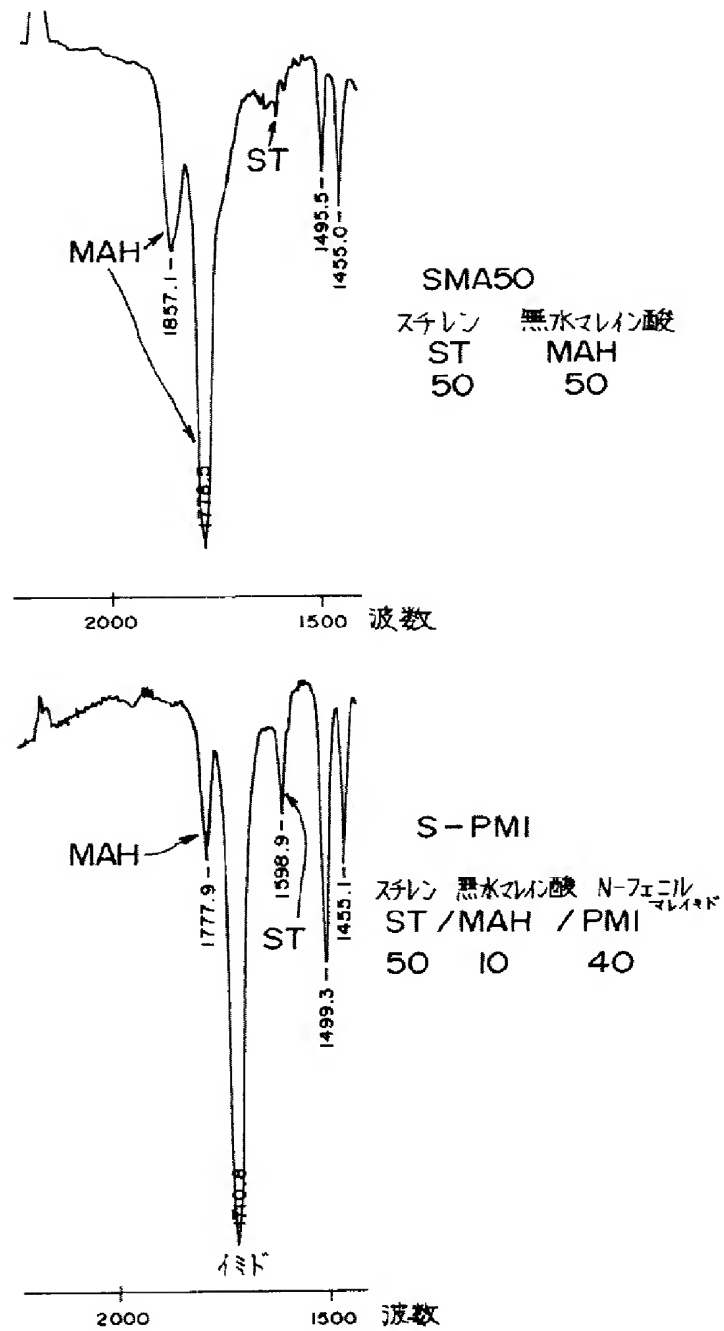
* 割は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】SMA共重合体 (SMA 50) とS-PMIの赤外吸収スペクトルである。

【図2】ヒドロキシル基含有、非含有リン酸エステルが存在下での化合物C (PES) の添加量と物性との関係を示すグラフである。

【図1】



【図2】

